

(12) DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAITÉ DE COOPÉRATION
EN MATIÈRE DE BREVETS (PCT)

(19) Organisation Mondiale de la Propriété
Intellectuelle
Bureau international



(43) Date de la publication internationale
31 mai 2001 (31.05.2001)

PCT

(10) Numéro de publication internationale
WO 01/38437 A1

(51) Classification internationale des brevets⁷: C08L 67/02, 51/04, 69/00 // (C08L 67/02, 23:08, 23:08, 51:04) (C08L 51/04, 23:08, 23:08)

(74) Mandataire: MOUTTET, Marie-Paule; Atofina, Dépt. Propriété Industrielle, 4/8 cours Michelet, F-92091 Paris la Défense (FR).

(21) Numéro de la demande internationale:
PCT/FR00/03260

(81) États désignés (*national*): AE, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, CA, CH, CN, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZW.

(22) Date de dépôt international:
23 novembre 2000 (23.11.2000)

(84) États désignés (*régional*): brevet ARIPO (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZW), brevet eurasien (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), brevet européen (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR), brevet OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

(25) Langue de dépôt:
français

Publiée:

- Avec rapport de recherche internationale.
- Avant l'expiration du délai prévu pour la modification des revendications, sera republiée si des modifications sont reçues.

(26) Langue de publication:
français

(30) Données relatives à la priorité:
99/14913 26 novembre 1999 (26.11.1999) FR

(71) Déposant (*pour tous les États désignés sauf US*): ATOFINA [FR/FR]; 4/8, cours Michelet, F-92800 Puteaux (FR).

(72) Inventeurs; et

(75) Inventeurs/Déposants (*pour US seulement*): LACROIX, Christophe [FR/FR]; Hameau Les Verrières, F-27700 Harquency (FR). BOUILLOUX, Alain [FR/FR]; 4, rue du Pont de l'Etang, F-27300 Bernay (FR). GRANEL, Claude [FR/US]; 3505, Race Street, Philadelphia, PA 19104 (US). TRAN, Michael [US/US]; 1482, Huntingdon Road, Abington, PA 19001 (US).

En ce qui concerne les codes à deux lettres et autres abréviations, se référer aux "Notes explicatives relatives aux codes et abréviations" figurant au début de chaque numéro ordinaire de la Gazette du PCT.

(54) Title: THERMOPLASTIC POLYESTERS WITH IMPROVED SHOCK-PROOF PROPERTIES AND IMPACT MODIFYING COMPOSITION

(54) Titre: POLYESTERS THERMOPLASTIQUES A PROPRIÉTÉS CHOC AMELIORÉES ET COMPOSITIONS DE MODIFIANTS CHOC

(57) Abstract: The invention concerns thermoplastic polyesters (such as PET or PBT) comprising, by weight, the total being 100 %: 60 to 99 % of thermoplastic polyester; 1 to 40 % of impact modifier comprising: (a) a core-shell copolymer (A), (b) an ethylene copolymer (B) selected among ethylene copolymers (B1) and an unsaturated carboxylic acid anhydride, ethylene copolymers (B2) and an unsaturated epoxy compound and mixtures thereof, (c) a copolymer (C) selected among ethylene copolymers (C1) and an alkyl (meth)acrylate, ethylene copolymers (C2) and (meth)acrylic acid optionally neutralised and mixtures thereof. The invention also concerns an impact modifying composition which can be added in thermoplastic polyesters to improve their shock-proof properties and comprising constituents (A), (B) and (C).

(57) Abrégé: La présente invention concerne des polyesters thermoplastiques (par exemple, PET ou PBT) comprenant, en poids, le total étant 100 %: 60 à 99 % de polyester thermoplastique; 1 à 40 % de modifiant choc comprenant: (a) un copolymère (A) coeur-écorce, (b) un copolymère (B) de l'éthylène choisi parmi les copolymères (B1) de l'éthylène et d'un anhydride d'acide carboxylique insaturé, les copolymères (B2) de l'éthylène et d'un époxyde insaturé et leurs mélanges, (c) un copolymère (C) choisi parmi les copolymères (C1) de l'éthylène et d'un (méth)acrylate d'alkyle, les copolymères (C2) de l'éthylène et de l'acide (méth)acrylique éventuellement neutralisés et leurs mélanges. La présente invention concerne aussi une composition de modifiants choc qu'on peut ajouter dans les polyesters thermoplastiques pour améliorer leurs propriétés choc et comprenant les constituants (A), (B) et (C).

WO 01/38437 A1

POLYESTERS THERMOPLASTIQUES À PROPRIÉTÉS CHOC AMÉLIORÉES ET COMPOSITIONS DE MODIFIANTS CHOC

5 [Domaine de l'invention]

La présente invention concerne des polyesters thermoplastiques à propriétés choc améliorées et des compositions de modifiants choc.

Les polyesters thermoplastiques tels que le PBT(polybutylène téraphthalate) et le PET (polyéthylène téraphthalate) possèdent d'excellentes propriétés de stabilité dimensionnelle, de résistance thermique ou de résistance chimique, utilisées dans les domaines électriques, électroniques ou automobiles. Cependant, à haute température, au cours des opérations de transformation, une diminution du poids moléculaire du polymère peut survenir conduisant à une diminution des propriétés de résistance aux chocs. De plus, les polyesters ont de mauvaises propriétés de résistance à la rupture pour des pièces entaillées.

La présente invention fournit des polyesters thermoplastiques dans lesquels on a ajouté une composition de modifiants choc pour obtenir des propriétés de résistance aux chocs améliorées dont la résilience à basse température. La présente invention concerne aussi cette composition de modifiants choc qu'on additionne aux polyesters pour en améliorer les propriétés chocs. Ces compositions de modifiants permettent d'atteindre des propriétés chocs supérieures à celles obtenues avec chacun des composés pris séparément.

[L'art antérieur]

Le brevet US 4,753,890 (= EP 174 343) décrit des polyesters tels que par exemple du polyéthylène téraphthalate (PET) ou du polybutylène téraphthalate (PBT) modifiés par des copolymères de l'éthylène, d'un (méth)acrylate d'alkyle et du (méth)acrylate de glycidyle.

Le brevet EP 737 715 décrit des PBT modifiés par un mélange d'un copolymère éthylène - methacrylate de méthyle - methacrylate de glycidyle et d'un copolymère de type cœur-écorce (designé aussi sous le nom de Core-Shell). Ces copolymères de type cœur-écorce désignent de fines particules ayant un cœur en élastomère et une écorce thermoplastique.

Le brevet EP 531 008 décrit des mélanges de PBT et de polycarbonate contenant des core-shell et des copolymères qui sont soit des copolymères éthylène

– méthacrylate de glycidyle soit des copolymères éthylène – acétate de vinyle – méthacrylate de glycidyle.

Le brevet US 5 369 154 décrit des mélanges de PET et de polycarbonate contenant quatre modifiants différents : un copolymère comprenant un époxyde, un core-shell, un élastomère de type SBR ou SBS ou EPR et un copolymère du type SAN ou ABS.

Le brevet EP 115 015 décrit du PET ou du PBT contenant du polyéthylène basse densité linéaire (LLDPE), des fibres de verre et éventuellement un core-shell.

Le brevet EP 133 993 décrit du PET contenant un core-shell et un copolymère de l'éthylène avec soit un acrylate d'alkyle soit de l'acide (méth)acrylique.

La demande de brevet japonais JP 01 247 454 A publiée le 3 octobre 1989 décrit du PBT contenant un copolymère éthylène – (méth)acrylate d'alkyle et un copolymère éthylène – méthacrylate de glycidyle.

Les brevets EP 838 501 et EP 511 475 décrivent des compositions semblables à celles de la demande japonaise précédente.

Le brevet EP 803 537 décrit du PET et du polycarbonate contenant un copolymère comprenant du méthacrylate de glycidyle. On mélange d'abord le polycarbonate et le copolymère comprenant du méthacrylate de glycidyle puis on incorpore ce mélange dans le PET.

Le brevet EP 187 650 décrit du PET contenant un core-shell et un copolymère de l'éthylène avec soit l'anhydride maléique soit un acide (méth)acrylique.

[Le problème technique]

On a vu dans l'art antérieur que les polyesters saturés peuvent avoir leurs propriétés chocs améliorées par l'addition de core-shell. Ces polymères ont une structure particulièrement bien définie où le cœur est constitué d'un polymère à caractère élastomérique et où l'écorce a un caractère thermoplastique. On a vu aussi que l'amélioration des résistances aux chocs peut être obtenue en incorporant en plus une phase dispersée d'un modifiant choc contenant éventuellement des fonctions réactives susceptibles de réagir avec les groupements fonctionnels des polyesters. Cette réactivité permet d'assurer une dispersion fine et homogène du modifiant de même qu'une bonne adhésion. Le core-shell peut lui aussi être fonctionnalisé pour permettre une meilleure adhésion avec la matrice. Cependant, cette réactivité est parfois élevée et peut conduire à une diminution de la fluidité.

Cette baisse de fluidité est préjudiciable à l'injection de grandes pièces ou de pièces fines.

On a maintenant trouvé qu'on pouvait améliorer les propriétés chocs des polyesters thermoplastiques en y ajoutant trois sortes de modifiant à savoir : (a) un core-shell, (b) un copolymère éthylène – époxyde insaturé où éthylène – anhydride d'acide carboxylique insaturé ou leurs mélanges et (c) un copolymère éthylène – (méth)acrylate d'alkyle ou éthylène – acide (méth)acrylique éventuellement neutralisé ou leurs mélanges. Cette modification n'entraîne pas une baisse de la fluidité par comparaison avec l'art antérieur voire l'améliore. Ces modifiants améliorent les propriétés de résistance aux chocs soit à température ambiante soit à basses températures selon le rapport choisi entre les trois composants (a), (b) et (c) comparativement à des compositions rencontrées dans les brevets EP 511 475 et EP 174 343. Ils permettent également d'avoir une meilleure fluidité à l'état fondu du matériau comparativement à des compositions telles que décrit dans EP 737 715.

15 [Brève description de l'invention]

La présente invention concerne des compositions de polyesters thermoplastiques comprenant, en poids, le total étant 100% :

- 60 à 99 % de polyester thermoplastique,
- 1 à 40 % de modifiant choc comprenant:
 - (a) un copolymère (A) cœur – écorce,
 - (b) un copolymère (B) de l'éthylène choisi parmi les copolymères (B1) de l'éthylène et d'un anhydride d'acide carboxylique insaturé, les copolymères (B2) de l'éthylène et d'un époxyde insaturé et leurs mélanges,
 - (c) un copolymère (C) choisi parmi les copolymères (C1) de l'éthylène et d'un (méth)acrylate d'alkyle, les copolymères (C2) de l'éthylène et de l'acide (méth)acrylique éventuellement neutralisés et leurs mélanges.

La présente invention concerne aussi une composition de modifiants chocs qu'on peut ajouter dans les polyesters thermoplastiques pour améliorer leurs propriétés chocs et comprenant :

- 30 (a) un copolymère (A) cœur – écorce,
- (b) un copolymère (B) de l'éthylène choisi parmi les copolymères (B1) de l'éthylène et d'un anhydride d'acide carboxylique insaturé, les copolymères (B2) de l'éthylène et d'un époxyde insaturé et leurs mélanges,

(c) un copolymère (C) choisi parmi les copolymères (C1) de l'éthylène et d'un (méth)acrylate d'alkyle, les copolymères (C2) de l'éthylène et de l'acide (méth)acrylique éventuellement neutralisés et leurs mélanges.

[Description détaillée de l'invention]

5 Le terme « MFI » (abréviation de Melt Flow Index) désigne l'indice de fluidité à l'état fondu en g/10 minutes à une température donnée et sous une charge donnée.

Le terme polyester thermoplastique désigne des polymères qui sont des produits saturés de condensation de glycols et d'acides dicarboxyliques ou de leurs dérivés. De préférence, ils comprennent les produits de condensation d'acides dicarboxyliques aromatiques ayant de 8 à 14 atomes de carbone et d'au moins un glycol choisi parmi le groupe constitué du néopentylglycol, du cyclohexanediméthanol et des glycols aliphatiques de formule HO(CH₂)_nOH dans laquelle n est un entier valant de 2 à 10. Jusqu'à 50 % en mole de l'acide aromatique dicarboxylique peut être remplacé par au moins un autre acide aromatique dicarboxylique ayant de 8 à 15 14 atomes de carbone, et/ou jusqu'à 20 % en mole peut être remplacé par un acide aliphatique dicarboxylique ayant de 2 à 12 atomes de carbone.

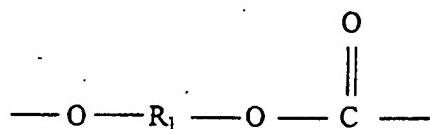
Les polyesters préférés sont le polyéthylène téréphthalate (PET), le poly(1,4-butylène) téréphthalate (PBT), le 1,4-cyclohexylène diméthylène téréphthalate/isophtalate) et d'autres esters dérivés d'acides aromatiques dicarboxyliques tels que l'acide isophtalique, dibenzoïque, naphtalène dicarboxylique, l'acide 4,4'-diphénolnedicarboxylique, l'acide bis(p-carboxyphénol) méthane, l'acide éthylène bis p-benzoïque, l'acide 1-4 tétraméthylène bis(p-oxybenzoïque), l'acide éthylène bis (para oxybenzoïque), l'acide 1,3-triméthylène bis (p-oxybenzoïque) et des glycols tels que l'éthylène glycol, le 1,3 triméthylène glycol, le 1,4-tétraméthylèneglycol, le 1,6-hexaméthylène glycol, le 1,3 propylène glycol, le 1,8 octaméthylèneglycol, le 1,10-decaméthylène glycol.

Le MFI de ces polyesters, mesuré à 250°C sous 2,16 kg ou 5 kg (pour le PBT) ou à 275°C sous 2,16 kg (pour le PET), peut varier de 2 à 100 et avantageusement de 10 à 80.

30 On ne sortirait pas du cadre de l'invention si les polyesters étaient constitués de plusieurs diacides et/ou plusieurs diols. On peut aussi utiliser un mélange de différents polyesters.

On ne sortirait pas du cadre de l'invention si les polyesters contenaient des copolyétheresters. Ces copolyétheresters sont des copolymères à blocs polyesters et blocs polyéther ayant des motifs polyéthers dérivés de polyétherdiols tels que le polyéthylène glycol (PEG), le polypropylène glycol (PPG) ou le polytétraméthylène glycol (PTMG), des motifs diacide carboxylique tels que l'acide téraphthalique et des motifs diols courts allongeurs de chaîne tels que le glycol (1,2-éthanediol) ou le 1,4-butanediol. L'enchaînement des polyéthers et des diacides forme les segments souples alors que l'enchaînement du glycol ou du butanediol avec les diacides forme les segments rigides du copolyétherester. Ces copolyétheresters sont des élastomères thermoplastiques. La proportion de ces copolyétheresters peut représenter de 0 à 500 parties pour 100 parties de polyester thermoplastique.

On ne sortirait pas du cadre de l'invention si les polyesters contenaient du polycarbonate. On désigne généralement par polycarbonate les polymères comprenant les motifs suivants :



15

Dans lesquels R_1 est un groupe divalent aliphatique, alicyclique ou aromatique pouvant contenir jusqu'à 8 atomes de carbone. A titre d'exemple de R_1 , on peut citer l'éthylène, le propylène, le triméthylène, le tétraméthylène, l'hexaméthylène, le dodécaméthylène, le poly-1,4-(2-butényle), le poly-1,10-(2-éthyldecahydronaphthalène), le 1,3-cyclopentylène, le 1,3-cyclohexylène, le 1,4-cyclohexylène, le m-phénylène, le p-phénylène, le 4,4'-biphénylène, le 2,2-bis(4-phénylène)propane, le benzène-1,4-diméthylène. Avantageusement au moins 60% des groupes R_1 dans le polycarbonate et de préférence tous les groupes R_1 sont des aromatiques de formule :



25 dans laquelle R_2 et R_3 sont des radicaux aromatiques monocycliques divalents et Y est un radical de liaison comprenant un ou deux atomes séparant R_2 et R_3 . Les valences libres sont généralement en position méta ou para par rapport à Y . R_2 et R_3 peuvent être des phénylènes substitués ou non substitués; on peut citer comme

substituants : des alkyles, des alkényles, des halogènes, des nitro et des alkoxy. On préfère les phénylènes non substitués, ils peuvent être ensemble ou séparément méta ou para et sont de préférence para. Le radical de liaison Y est de préférence tel qu'un atome sépare R2 et R3 et est de préférence un radical hydrocarboné tel que le 5 méthylène, le cyclohexylméthylène, le 2-[2,2,1]bicycloheptylméthylène, l'éthylène, le 2,2-propylène, le 1,1-(2,2diméthylpropylène), le 1,1-cyclohexylène, le 1,1-cyclopentadécylène, le cyclododécylène, le carbonyle, le radical oxy, le radical thio et le sulfone. De préférence R1 est le 2,2-bis(4-phénylène)propane qui vient du bisphénol A, c'est à dire que Y est l'isopropylidène et R2 et R3 sont chacun le p-phénylène.

10 Avantageusement la viscosité intrinsèque du polycarbonate, mesurée dans le chlorure de méthylène à 25°C, est comprise entre 0,3 et 1 dl/g.

La proportion de polycarbonate peut représenter de 0 à 300 parties pour 100 parties de polyester thermoplastique.

S'agissant du copolymère cœur – écorce (A) ou Core-Shell, abrégé CS par la suite, il se présente sous la forme de fines particules ayant un cœur en élastomère et au moins une écorce thermoplastique. La taille des particules est, en général, comprise entre 50 et 1000 nm et avantageusement comprise entre 100 et 500 nm.

A titre d'exemple de cœur on peut citer les homopolymères de l'isoprène ou du butadiène, les copolymères de l'isoprène avec au plus 30% en moles d'un monomère vinylique et les copolymères du butadiène avec au plus 30% en moles d'un monomère vinylique. Le monomère vinylique peut être le styrène, un alkylstyrène, l'acrylonitrile ou un (méth)acrylate d'alkyle. Une autre famille de cœur est constituée par les homopolymères d'un (méth)acrylate d'alkyle et les copolymères d'un (méth)acrylate d'alkyle avec au plus 30% en moles d'un monomère vinylique. Le (méth)acrylate d'alkyle est avantageusement l'acrylate de butyle. Le monomère vinylique peut être le styrène, un alkylstyrène, l'acrylonitrile, le butadiène ou l'isoprène. Le cœur du copolymère (A) peut être réticulé en tout ou partie. Il suffit d'ajouter des monomères au moins difonctionnels au cours de la préparation du cœur, ces monomères peuvent être choisis parmi les esters poly(méth)acryliques de polyols tels que le di(méth)acrylate de butylène et le triméthylol propane triméthacrylate. D'autres monomères difonctionnels sont par exemple le divinylbenzène, le trivinylbenzène, l'acrylate de vinyle et le méthacrylate de vinyle. On peut aussi réticuler le cœur en y introduisant, par greffage ou comme comonomère pendant la polymérisation, des

monomères fonctionnels insaturés tels que des anhydrides d'acides carboxyliques insaturés, des acides carboxyliques insaturés et des époxydes insaturés. On peut citer à titre d'exemple l'anhydride maleique, l'acide (méth)acrylique et le méthacrylate de glycidyle.

5 L'écorce ou les écorces sont des homopolymères du styrène, d'un alkylstyrène ou du méthacrylate de méthyle ou des copolymères comprenant au moins 70% en moles de l'un de ces monomères précédents et au moins un comonomère choisi parmi les autres monomères précédents, l'acétate de vinyle et l'acrylonitrile. L'écorce peut être fonctionnalisée en y introduisant, par greffage ou comme comonomère
10 pendant la polymérisation, des monomères fonctionnels insaturés tels que des anhydrides d'acides carboxyliques insaturés, des acides carboxyliques insaturés et des époxydes insaturés. On peut citer à titre d'exemple l'anhydride maleique, l'acide (méth)acrylique et le méthacrylate de glycidyle.

A titre d'exemple, on peut citer des copolymères cœur-écorce (A) ayant une 15 écorce en polystyrène et des copolymères cœur-écorce (A) ayant une écorce en PMMA. Il existe aussi des copolymères cœur-écorce (A) ayant deux écorces, l'une en polystyrène et l'autre à l'extérieur en PMMA. Des exemples de copolymère (A) ainsi que leur procédé de préparation sont décrits dans les brevets suivants : US 4 180 494, US 3 808 180, US 4 096 202, US 4 260 693, US 3 287 443,
20 US 3 657 391, US 4 299 928, US 3 985 704.

A titre d'exemple, on peut citer des copolymères cœur-écorce (A) ayant un cœur à base d'acrylate d'alkyle ou d'un caoutchouc de polyorganosiloxane ou leur mélange et une écorce à base de polyméthacrylate d'alkyle, ou d'un copolymère styrène-acrylonitrile caractérisé en ce que ledit additif choc comprend de :

- 25 a) 70 à 90 % en poids d'un cœur réticulé élastomérique qui se compose :
1) de 20 à 100 % en poids et, de préférence de 20 à 90 % d'un noyau consistant en un copolymère (I) d'acrylate de n-alkyle dont le groupe alkyle a un nombre de carbone allant de 5 à 12 ou d'un mélange d'acrylate d'alkyle dont le groupe alkyle, linéaire ou ramifié, a un nombre de carbone allant de 2 à 12 ou
30 d'un caoutchouc de polyorganosiloxane, d'un agent réticulant polyfonctionnel possédant dans sa molécule des groupements insaturé dont au moins un est de type vinylique $\text{CH}_2=\text{C}<$, et, éventuellement d'un agent de greffage polyfonctionnel possédant dans sa molécule des groupements insaturés dont au

moins un est de type allylique $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2-$, ledit cœur renfermant une quantité molaire d'agent réticulant et, éventuellement d'agent de greffage allant de 0,05 à 5 %,

- 2) de 80 à 0 % en poids et, de préférence de 80 à 10 % d'une enveloppe enveloppant le noyau et consistant en un copolymère (II) d'acrylate de n-alkyle dont le groupe alkyle a un nombre de carbone allant de 4 à 12 ou d'un mélange d'acrylates d'alkyle tels que définis précédemment en 1) et d'un agent de greffage possédant dans sa molécule des groupements insaturés dont au moins un est de type allylique $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2-$, ladite enveloppe renfermant une quantité molaire d'agent de greffage allant de 0,05 à 2,5 %.
- b) 30 à 10 % en poids d'une écorce greffée sur ledit cœur constitué par un polymère d'un méthacrylate d'alkyle dont le groupe alkyle a un nombre de carbone allant de 1 à 4 ou bien par un copolymère statistique d'un méthacrylate d'alkyle dont le groupe alkyle a un nombre de carbone allant de 1 à 4 et d'un acrylate d'alkyle dont le groupe alkyle a un nombre de carbone allant de 1 à 8, renfermant une quantité molaire d'acrylate d'alkyle allant de 5 à 40 % ou bien constitué par un copolymère styrène-acrylonitrile.

Optionnellement, 0,1 à 50% en poids des monomères vinyliques possèdent des groupement fonctionnels.

- 20 Ce type de copolymère cœur-écorce est décrit dans la demande de brevet EP-A- 776915 et le brevet US-5,773,520 de la demanderesse.

A titre d'exemple, on peut citer des copolymères cœur-écorce (A) constitués (i) de 75 à 80 parties d'un cœur comprenant en moles au moins 93% de butadiène, 5% de styrène et 0,5 à 1% de divinylbenzène et (ii) de 25 à 20 parties de deux écorces essentiellement de même poids l'une intérieure en polystyrène et l'autre extérieure en PMMA.

Avantageusement le cœur représente 70 à 90% en poids de (A) et l'écorce 30 à 10%.

S'agissant des copolymères (B1) de l'éthylène et d'un anhydride d'acide carboxylique insaturé, ils peuvent être des polyéthylènes greffés par un anhydride d'acide carboxylique insaturé ou des copolymères de l'éthylène et d'un anhydride d'acide carboxylique insaturé qu'on obtient, par exemple, par polymérisation radiculaire.

L'anhydride d'acide carboxylique insaturé peut être choisi, par exemple, parmi les anhydrides maléiques, itaconiques, citraconiques, allylsucciniques, cyclohex-4-ène-1,2-dicarboxyliques, 4-méthylènecyclohex-4-ène-1,2-dicarboxyliques, bicyclo(2,2,1)hept-5-ène-2,3-dicarboxyliques, et x-méthylbicyclo(2,2,1)hept-5-ène-2,2-dicarboxyliques. On utilise avantageusement l'anhydride maléique. On ne sortirait pas du cadre de l'invention en remplaçant tout ou partie de l'anhydride par un acide carboxylique insaturé tel que par exemple l'acide (méth)acrylique.

S'agissant des polyéthylènes sur lesquels on vient greffer l'anhydride d'acide carboxylique insaturé, on entend par polyéthylène des homo- ou copolymères.

10 A titre de comonomères, on peut citer :

- les alpha-oléfines, avantageusement celles ayant de 3 à 30 atomes de carbone; à titre d'exemples d'alpha oléfines, on peut citer le propylène, le 1-butène, le 1-pentène, le 3-méthyl-1-butène, le 1-hexène, le 4-méthyl-1-pentène, le 3-méthyl-1-pentène, le 1-octène, le 1-décène, le 1-dodécène, le 1-tétradécène, le 1-hexadécène, le 1-octadécène, le 1-eicocène, le 1-dococène, le 1-tétracocène, le 1-hexacosène, le 1-octacosène, et le 1-triacontène; ces alpha-oléfines peuvent être utilisées seules ou en mélange de deux ou de plus de deux,
- les esters d'acides carboxyliques insaturés tels que, par exemple, les (méth)acrylates d'alkyle, les alkyles pouvant avoir jusqu'à 24 atomes de carbone,
- 20 des exemples d'acrylate ou méthacrylate d'alkyle sont notamment le méthacrylate de méthyle, l'acrylate d'éthyle, l'acrylate de n-butyle, l'acrylate d'isobutyle, l'acrylate de 2-éthylhexyle,
- les esters vinyliques d'acides carboxyliques saturés tels que, par exemple, l'acétate ou le propionate de vinyle.
- 25 - les diènes tels que par exemple le 1,4-hexadiène.
- le polyéthylène peut comprendre plusieurs des comonomères précédents.

Avantageusement, le polyéthylène, qui peut être un mélange de plusieurs polymères, comprend au moins 50% et de préférence 75% (en moles) d'éthylène, sa densité peut être comprise entre 0,86 et 0,98 g/cm³. Le MFI (à 190°C, 2,16 kg) est compris 30 avantageusement entre 0,1 et 1000.

A titre d'exemple de polyéthylènes on peut citer :

- le polyéthylène basse densité (LDPE)
- le polyéthylène haute densité (HDPE)

- le polyéthylène linéaire basse densité (LLDPE)
- le polyéthylène très basse densité (VLDPE)
- le polyéthylène obtenu par catalyse métallocène, c'est-à-dire les polymères obtenus par copolymérisation d'éthylène et d'alphaoléfine telle que propylène, butène, hexène
- 5 ou octène en présence d'un catalyseur monosite constitué généralement d'un atome de zirconium ou de titane et de deux molécules cycliques alkyles liées au métal. Plus spécifiquement, les catalyseurs métallocènes sont habituellement composés de deux cycles cyclopentadiéniques liés au métal. Ces catalyseurs sont fréquemment utilisés avec des aluminoxanes comme cocatalyseurs ou activateurs, de préférence le méthylaluminoxane (MAO). Le hafnium peut aussi être utilisé comme métal auquel le cyclopentadiène est fixé. D'autres métallocènes peuvent inclure des métaux de transition des groupes IV A, V A, et VI A. Des métaux de la série des lanthanides peuvent aussi être utilisés.
- 10 - les élastomères EPR (éthylène - propylène - rubber)
- 15 - les élastomères EPDM (éthylène - propylène - diène)
- les mélanges de polyéthylène avec un EPR ou un EPDM
- les copolymères éthylène-(méth)acrylate d'alkyle pouvant contenir jusqu'à 60% en poids de (méth)acrylate et de préférence 2 à 40%.

Le greffage est une opération connue en soi.

20 S'agissant des copolymères de l'éthylène et de l'anhydride d'acide carboxylique insaturé, c'est-à-dire ceux dans lesquels l'anhydride d'acide carboxylique insaturé n'est pas greffé, il s'agit des copolymères de l'éthylène, de l'anhydride d'acide carboxylique insaturé et éventuellement d'un autre monomère pouvant être choisi parmi les comonomères cités plus haut pour les copolymères de l'éthylène destinés à être greffés.

25 On utilise avantageusement les copolymères éthylène-anhydride maléique et éthylène - (méth)acrylate d'alkyle - anhydride maléique. Ces copolymères comprennent de 0,2 à 10 % en poids d'anhydride maléique, de 0 à 40 % et de préférence 5 à 40 % en poids de (méth)acrylate d'alkyle. Leur MFI (190°C - 2,16 kg) est compris entre 0,5 et 200. Les (méth)acrylates d'alkyle ont déjà été décrits plus haut. On peut utiliser un mélange de plusieurs copolymères (B1). On peut aussi utiliser un mélange d'un copolymère éthylène-anhydride maléique et d'un copolymère éthylène - (méth)acrylate d'alkyle - anhydride maléique.

Le copolymère (B1) est disponible dans le commerce il est produit par polymérisation radicalaire à une pression pouvant être comprise entre 200 et 2500 bars et est vendu sous forme de granulés.

S'agissant de (B2), les copolymères de l'éthylène et d'un époxyde insaturé peuvent être obtenus par copolymérisation de l'éthylène et d'un époxyde insaturé ou par greffage de l'époxyde insaturé sur le polyéthylène. Le greffage peut être effectué en phase solvant ou sur le polyéthylène en fusion en présence d'un peroxyde. Ces techniques de greffage sont connues en elles-mêmes. Quant à la copolymérisation de l'éthylène et d'un époxyde insaturé, on peut utiliser les procédés dits de polymérisation radicalaire fonctionnant habituellement à des pressions entre 200 et 2500 bars.

A titre d'exemple d'époxydes insaturés, on peut citer :

- les esters et éthers de glycidyle aliphatiques tels que l'allyl glycidyléther, le vinyle glycidyléther, le maléate et l'itaconate de glycidyle, le (méth)acrylate de glycidyle, et
- les esters et éthers de glycidyle alicycliques tels que le 2-cyclohexène-1-glycidyléther, le cyclohexène-4,5-diglycidylcarboxylate, le cyclohexène-4-glycidylcarboxylate, le 5-norbornène-2-méthyl-2-glycidylcarboxylate et l'endo cis-bicyclo(2,2,1)-5-heptène-2,3-diglycidyl dicarboxylate.

S'agissant du greffage, le copolymère s'obtient à partir du greffage d'un polyéthylène homo ou copolymère comme décrit pour (B1) ci-dessus sauf qu'on greffe un époxyde au lieu d'un anhydride.

S'agissant d'une copolymérisation, le principe est semblable à celui décrit pour (B1) ci-dessus, sauf qu'on utilise un époxyde. Il peut aussi y avoir d'autres comonomères comme dans le cas de (B1).

Le produit (B2) est avantageusement un copolymère éthylène - (méth)acrylate d'alkyle - époxyde insaturé ou un copolymère éthylène - époxyde insaturé. Avantageusement, il peut contenir jusqu'à 40% en poids de (méth)acrylate d'alkyle, de préférence 5 à 40 % et jusqu'à 10% en poids d'époxyde insaturé, de préférence 0,1 à 8%.

L'époxyde est avantageusement le (méth)acrylate de glycidyle.

Avantageusement, le (méth)acrylate d'alkyle est choisi parmi le (méth)acrylate de méthyle, l'acrylate d'éthyle, l'acrylate de n-butyle, l'acrylate d'isobutyle, l'acrylate

de 2-éthylhexyle. La quantité de (méth)acrylate d'alkyle est avantageusement de 20 à 35%. Le MFI (à 190°C sous 2,16 kg) est avantageusement compris entre 0,5 et 200.

On peut utiliser un mélange de plusieurs copolymères (B2). On peut aussi utiliser un mélange d'un copolymère éthylène – (méth)acrylate d'alkyle – époxyde insaturé et d'un copolymère éthylène – époxyde insaturé.

Ce copolymère (B2) peut être obtenu par polymérisation radicalaire des monomères.

On peut aussi utiliser un mélange des copolymères (B1) et (B2).

S'agissant du copolymère (C1) de l'éthylène et d'un (méth)acrylate d'alkyle, les alkyles peuvent avoir jusqu'à 24 atomes de carbone. Des exemples d'acrylate ou méthacrylate d'alkyle sont notamment le méthacrylate de méthyle, l'acrylate d'éthyle, l'acrylate de n-butyle, l'acrylate d'isobutyle, l'acrylate de 2-éthylhexyle. Le MFI (à 190°C, sous 2,16 kg) de ces copolymères est avantageusement compris entre 0,1 et 50. La teneur en (méth)acrylate d'alkyle peut être jusqu'à 40% en poids de (C1). Avantageusement la teneur en (méth)acrylate est comprise entre 5 et 35 % en poids de (C1). Ces copolymères peuvent être fabriqués par polymérisation radicalaire en tube ou autoclave à des pressions comprises entre 300 et 2500 bars.

S'agissant des copolymères (C2) de l'éthylène et de l'acide (méth)acrylique, la teneur en acide (méth)acrylique peut être jusqu'à 10% en moles de (C2) et avantageusement comprise entre 1 et 5%. On ne sortirait pas du cadre de l'invention si (C2) comprenait un (méth)acrylate d'alkyle en proportion pouvant atteindre 40% en poids de (C2). Les fonctions acides peuvent être en tout ou en partie neutralisées par un cation tel que le lithium, le sodium, le potassium, le magnésium, le calcium, le strontium, le zinc et le cadmium. Le MFI (à 190°C, sous 2,16 kg) de ces copolymères est avantageusement compris entre 0,1 et 50. Ces copolymères peuvent être fabriqués par polymérisation radicalaire en tube ou autoclave à des pressions comprises entre 300 et 2500 bars.

On peut aussi utiliser un mélange des copolymères (C1) et (C2).

Avantageusement les constituants choc sont dans les proportions suivantes en poids pour un total de 100% :

(A) 15 à 80%

(B) 5 à 60%

(C) 5 à 80%

Des proportions particulièrement utiles sont les suivantes:

A	20 à 35	25 à 35	40 à 75
B	40 à 60	5 à 10	10 à 35
C	10 à 40	60 à 70	10 à 35
A+B+C	100	100	100

- 5 Avantageusement les compositions de polyesters thermoplastiques de l'invention comprennent pour 100 parties en poids 65 à 95 parties de polyester pour respectivement 35 à 5 parties de modifiant choc.

L'invention concerne aussi une composition de modifiant choc ayant ces proportions.

- 10 Les polyesters thermoplastiques de l'invention peuvent aussi comprendre en plus du modifiant choc des agents glissants, des stabilisants thermiques, des agents antibloquants, des antioxydants, des anti U.V. et des charges. Les charges peuvent être des fibres de verre, des ignifugeants, du talc ou de la craie. Ces charges peuvent être comprises dans les modifiants chocs.

- 15 Les mélanges du polyester thermoplastique et des modifiants choc sont préparés par les techniques habituelles des polymères thermoplastiques dans des extrudeuses mono ou double vis, des mélangeurs ou des appareils du type Ko malaxeur BUSS®. Le polyester et les constituants du modifiant choc, à savoir les copolymères (A), (B) et (C) peuvent être introduits séparément dans le dispositif mélangeur. Les constituants du modifiant choc peuvent aussi ajoutés sous forme d'un mélange préparé à l'avance, éventuellement sous forme de mélange maître dans le polyester. On peut ajouter dans ces appareils les additifs tels que les agents glissants, les agents antibloquants, les antioxydants, les anti U.V. et les charges soit tels quels soit sous forme de mélange maître dans le polyester soit 20 encore sous forme de mélange maître avec un ou plusieurs des copolymères (A) à (C). La composition de modifiants choc comprenant (A) à (C) qu'on peut ajouter dans les polyesters est aussi préparée par la technique précédente habituelle de mélange des polymères thermoplastiques.

[Exemples]

- Tous les exemples ont été réalisés avec des compositions comprenant en poids entre 70 à 80% de polyester et entre 30 à 20% de modifiant choc. Le modifiant choc est soit constitué de A, B et C pour les exemples selon l'invention, soit de A et B, soit de B et C, soit de A soit, de B soit encore de C. Le choc CHARPY entaillé est conforme à la norme ISO 179:93 (avec pour unité de mesure le kJ/m²) et le choc IZOD entaillé est mesuré selon la norme ASTM D256 (avec pour unité de mesure la livre-pied/pouce), plus la valeur de résistance au choc mesurée est élevée, meilleure est la résistance au choc.
- 10 Les exemples ci-dessous ont été réalisés avec du PBT ou avec du PET en tant que polyester.
- Les exemples suivants ont été réalisés avec des compositions comprenant en poids 80% de PBT et 20% de modifiant choc.
- 15 Ces exemples ont été réalisés avec les produits suivants :
- AX8900** : copolymère éthylène – acrylate de méthyle - méthacrylate de glycidyle(GMA) comprenant en poids 25% d'acrylate et 8% de GMA ayant un MFI de 6 (190°C 2,16 kg). Il est vendu sous la marque LOTADER® ATOFINA.
- AX8930** : copolymère éthylène – acrylate de méthyle - méthacrylate de glycidyle(GMA) comprenant en poids 25% d'acrylate et 3% de GMA ayant un MFI de 6 (190°C 2,16 kg). Il est vendu sous la marque LOTADER® ATOFINA.
- Lotryl** : copolymère éthylène – acrylate de 2-ethylhexyle comprenant en poids 35% d'acrylate et ayant un MFI de 2 (190°C 2,16 kg).
- E920** : core-shell de type MBS à cœur essentiellement à base de butadiène et 25 styrène et d'une écorce de PMMA vendu par ATOFINA sous la marque METABLEND®.
- EXL2314** : core-shell acrylique fonctionnalisé époxy vendu par RHOM et HAAS sous la marque PARALOID®.
- PBT** : polybutylène téréphthalate de MFI 20 (à 250°C sous 2,16 kg) vendu sous la 30 marque ULTRADUR® B4500 par BASF.

Sur la **FIGURE 1** on a représenté le choc Charpy entaillé pour du PBT contenant soit de l' AX8900 (comparatif), soit du EXL2314 (comparatif), soit simultanément (selon l'invention) de l'AX8900, du Lotryl et un core-shell. Les proportions en poids

des constituants du modifiant choc sont sous le format suivant : (AX8900/lotryl/core-shell : 2,8/11,2/6)(exemple)

- ✓ Les valeurs de choc sont indiquées à quatre températures différentes pour chaque composition. Les valeurs de la **FIGURE 1** sont aussi représentées sur le **TABLEAU 1** suivant.

TABLEAU 1

Modifiant choc	Choc Charpy entaillé kJ/m2			
	T = 23°C	T = 0°C	T = -20°C	T = -40°C
AX 8900	76,4	17	9	6,5
(AX 8900 / Lotryl / EXL 2314 : 2,8/11,2/6)	73	20,5	14,5	9,1
(AX 8900 / Lotryl / E920 : 2,8/11,2/6)	57,2	18	14	11,3
(AX 8900 / Lotryl / EXL 2314 : 1,4/12,6/6)	63,7			10,4
(AX 8900 / Lotryl / EXL 2314 : 1,2/4,8/14)	81,7			10,1
EXL 2314	61,5	15,4	9,8	7

- Sur la **FIGURE 2** on a représenté le MFI des compositions précédentes contenant les différents modifiants chocs et en plus le MFI du PBT sans modifiant : "PBT pur". Les valeurs sont aussi représentées sur le **TABLEAU 2** suivant.

TABLEAU 2

MFI (250°C/2,16kg)	COMPOSITION
0,63	PBT+AX 8900
4,1	PBT+ (AX 8900 / Lotryl / EXL 2314 : 2,8/11,2/6)
6,5	PBT+ (AX 8900 / Lotryl / E920 : 2,8/11,2/6)
5,7	PBT+ (AX 8900 / Lotryl / EXL 2314 : 1,4/12,6/6)
4,4	PBT+ (AX 8900 / Lotryl / EXL 2314 : 1,2/4,8/14)
7,4	PBT+EXL 2314
20	PURE PBT

- On voit clairement que le modifiant de l'invention donne de meilleurs résultats de choc en particulier à froid que l'AX8900 ou l'EXL2314. Le MFI est cependant plus bas qu'avec l'EXL2314 utilisé seul, beaucoup plus élevé qu'avec l'AX8900 seul mais largement suffisant pour l'injection.

- Sur la **FIGURE 3**, on a représenté le choc Charpy entaillé à +23°C pour du PBT contenant du modifiant choc constitué soit d'AX8900, soit de Lotryl soit de leur mélange. Ces compositions ne sont pas conformes à l'invention. Sur la **FIGURE 4**,

on a représenté les résistances au choc des mêmes compositions pour d'autres températures. Les valeurs sont aussi sur les TABLEAUX 3 et 4.

TABLEAU 3

Proportions AX8900/Lotryl		Température 23°C Choc Charpy entaillé
AX 8900	Lotryl	
100	0	76,4
70	30	65,7
30	70	60,35
20	80	53,9 *
10	90	15
0	100	5

5

TABLEAU 4

PBT + 20%(AX8900+Lotryl)	Choc Charpy entaillé		
	T = 0°C	T = -20°C	T = -40°C
(AX 8900/Lotryl : 100/0)	17	9,1	6,2
(AX 8900/Lotryl : 70/30)	18,9	13,4	8,2
(AX 8900/Lotryl : 30/70)	15,9	13,4	8,75
(AX 8900/Lotryl : 20/80)	14,6	12	8,2
(AX 8900/Lotryl : 10/90)			7,5
(AX 8900/Lotryl : 0/100)			3,6

Sur la FIGURE 5, on a représenté le MFI des compositions précédentes contenant les différents modifiants chocs et en plus le MFI du PBT sans modifiant : "PBT pur". Les valeurs sont aussi représentées sur le TABLEAU 5 suivant.

TABLEAU 5

PBT + 20%(AX8900+Lotryl)	MFI (250°C/2,16kg)
(AX 8900/Lotryl : 100/0)	0,63
(AX 8900/Lotryl : 70/30)	1,5
(AX 8900/Lotryl : 30/70)	2,7
(AX 8900/Lotryl : 20/80)	3,6
(AX 8900/Lotryl : 10/90)	5,5
(AX 8900/Lotryl : 0/100)	12
Pure PBT	20

En comparant les FIGURES 1 et 4, on voit qu'avec le modifiant de l'invention, on obtient un meilleur choc en particulier à 0°C et en dessous de 0°C, tout en ayant un MFI plus élevé.

Sur la **FIGURE 6**, on a représenté le choc Charpy entaillé à -40°C pour du PBT contenant du modifiant choc constitué soit d'AX (AX8900 ou AX8930), soit de core-shell (EXL2314 ou E920) soit de leur mélange, ces compositions ne sont pas conformes à l'invention.

Sur la **FIGURE 7**, on a représenté les résistances aux chocs de ces mêmes compositions pour +23°C. Sur ces **FIGURES 6 et 7**, le copolymère à base d'époxyde a été designé par AX et le cœur-écorce ou core-shell par CS. Les valeurs sont aussi sur les **TABLEAU 6** et **TABLEAU 7**.

10

TABLEAU 6*

PBT+20%(AX+CS) AX=AX8900 ou AX8930 CS=EXL2314 ou E920	Choc Charpy entaillé à -40°C			
	AX8900/EXL2314	AX8900/E920	AX8930/EXL2314	AX8930/E920
(AX/CS : 100/0)	6,2	6,2	5	5
(AX/CS : 70/30)	9,8	10	8,8	9,9
(AX/CS : 30/70)	7,8	14,75	7,1	9,8
(AX/CS : 20/80)	9,2	10,25		
(AX/CS : 10/90)		13,8		
(AX/CS : 0/100)	6,75	8,2	6,75	8,2

TABLEAU 7

PBT+20%(AX+CS) AX=AX8900 ou AX8930 CS=EXL2314 ou E920	Choc Charpy entaillé à +23°C			
	AX8900/EXL2314	AX8900/E920	AX8930/EXL2314	AX8930/E920
(AX/CS : 100/0)	76,4	76,4	55,2	55,2
(AX/CS : 70/30)	99	62,2	67,5	61
(AX/CS : 30/70)	91,8	88,9	82,6	88,4
(AX/CS : 20/80)	87,6	79,5		
(AX/CS : 10/90)		80		
(AX/CS : 0/100)	62	18	62	18

15

Sur la **FIGURE 8**, on a représenté le MFI des compositions précédentes contenant les différents modifiants chocs et en plus le MFI du PBT sans modifiant : "PBT pur". Les valeurs sont aussi représentées sur le **TABLEAU 8** suivant.

TABLEAU 8

PBT+20%(AX+CS) AX=AX8900 ou AX8930 CS=EXL2314 ou E920	MFI (250°C/2,16kg) ne change pas avec le type d'AX et CS
(AX/CS : 100/0)	0,63
(AX/CS : 70/30)	0,9
(AX/CS : 30/70)	1,63
(AX/CS : 20/80)	3,5
(AX/CS : 10/90)	3
(AX/CS : 0/100)	7,4
Pure PBT	20

En comparant les **FIGURES 1 et 6**, on constate que le modifiant de l'invention conduit à de meilleures valeurs de choc à froid. En examinant les **FIGURES 2, 5 et 8**, on constate que le MFI des compositions de l'invention dans lesquelles on associe A, B et C est, de façon inattendue, plus élevé par rapport à celui obtenu en associant les copolymères deux à deux : A et B ou B et C.

• Les exemples ci-dessous ont été réalisés avec des compositions en PBT et 10 modifiant choc telles que définis en % en poids dans le **TABLEAU 9**. Ce tableau donnent également d'autres valeurs telles que le MFI des compositions y figurant ainsi que leur résistance au choc en mesurant le choc IZOD entaillé selon la norme définie plus haut à différentes températures T (T=20°C, -20°C, -30°C et -40°C).

Les compositions exemplifiées ci-dessous ont été réalisés avec les produits 15 suivants :

PBT : polybutylène téréphthalate de MFI 8,4 (à 250°C, sous 5 kg) vendu sous la marque CELANEX ®1600A par TICONA.

Lotryl : copolymère éthylène-acrylate de butyle comprenant 30% en poids d'acrylate et un MFI de 2.(à 190°C, sous 2,16 kg)

20 **AX8900** : composition définie ci-dessus.

AM939 : core-shell avec un cœur en acrylate de n-octyle et une écorce en méthacrylate de méthyle dans des proportions de 70 à 90% en poids pour l'acrylate de n-octyle et 10 à 30% pour le méthacrylate de méthyle.

Au vu des valeurs répertoriées dans le **TABLEAU 9**, on voit clairement que les 25 compositions comprenant le modifiant choc selon l'invention donne de meilleurs résultats de résistance au choc dans une fourchette de température exemplifiée allant de la température ambiante à -40°C, contrairement aux compositions compre-

nant uniquement en tant que modifiant choc l'AX8900 (comparatif 1) ou l'AM939 (comparatif 2).

Des essais de résistance au choc ont également été menés avec des compositions non conforme à l'invention comprenant deux modifiants chocs. Ce sont les compositions appelées dans le TABLEAU 9 comparatifs 3, 5 et 6. Lorsque l'on compare les résultats de résistance au choc obtenus avec de telles compositions et les résultats obtenus avec les compositions comprenant le trio : AM939/lotryl/AX8900, on constate que l'utilisation du modifiant choc selon l'invention donne de très bonnes valeurs de résistance au choc sur la gamme de température exemplifiée, ce qui n'est pas le cas des comparatifs 5 et 6 et également donne de très bons résultats de fluidité à l'état fondu, ce qui n'est pas le cas du comparatif 3.

On constate donc un effet de synergie entre les protagonistes du trio AM939/lotryl/AX8900 du modifiant choc selon l'invention permettant d'aboutir à un compromis appréciable entre résistance au choc et fluidité des compositions de polyesters thermoplastiques selon l'invention.

- Les exemples ci-dessous ont été réalisés avec des compositions en PET et modifiant choc telles que définis en % en poids dans le TABLEAU 10. Ce tableau donnent également d'autres valeurs telles que le MFI des compositions y figurant ainsi que leur résistance au choc en mesurant le choc CHARPY entaillé selon la norme définie plus haut à différentes températures T (T=20°C, 0°C et -30°C).

Les exemples ci-dessous ont été réalisés avec les produits suivants :

PET : polyéthylène téréphthalate de MFI 40-50 (à 275°C, sous 2,16 kg) vendu sous la marque ESTAPAK®9921 par EASTMAN.

AX8900 : composition définie plus haut.

E920 : composition définie plus haut.

AM939 : composition définie plus haut.

Lotryl : copolymère éthylène – acrylate de butyle comprenant en poids 30% d'acrylate et ayant un MFI de 2 (à 190°C, sous 2,16 kg).

Au vu des résultats de MFI et de résistances au choc reportés dans le TABLEAU 10, on constate que les compositions comprenant uniquement l'AX8900 (comparatifs 1) et uniquement le duo lotryl/AX8900 (comparatif 4) en tant que modifiant choc offrent une bonne résistance au choc au détriment de la fluidité à l'état fondu qui est médiocre.

cre. D'autre part, on constate en étudiant les résultats des compositions comprenant uniquement un Core-Shell (AM939 pour le comparatif 2 ou E920 pour le comparatif 3) comme modifiant choc que ces compositions offrent une résistance au choc faible mais une meilleure viscosité à l'état fondu.

- 5 L'analyse de nos résultats obtenus avec des compositions comprenant le modifiant choc selon l'invention montre clairement une amélioration de la viscosité par rapport aux comparatifs 1 et 4 ainsi qu'une amélioration de la résistance au choc par rapport aux comparatifs 2 et 3.

Nos résultats démontrent indiscutablement la supériorité de notre modifiant choc par rapport aux modifiants chocs comparatifs et mettent en lumière l'effet synergique des composés CS/Iotryl/AX8900, formant un modifiant choc selon l'invention, sur la fluidité à l'état fondu et la résistance au choc de nos compositions de polyesters thermoplastiques.

TABLEAU 9

PB1	Amide	Lien	AX8900	AX939/09/09/AX9390	Résistance aux chocs (pied.livre/pouce)					
					MEI (G/10mm)	T = -20°C	T = -20°C	T = -30°C	T = -30°C	T = -40°C
100%	0%	0%	0%	0%	PBT Base	37,9	1-2	-	-	-
80%	0%	0%	20%	0/0/100	Comparatif 1	6,7	17,6	2,9	-	-
75%	25%	0%	0%	100/0/0	Comparatif 2	14,6	3,1	-	-	-
75%	12,5%	0%	12,5%	50/0/50	Comparatif 3	0,6	25	23	23	18
75%	0%	25%	0%	0/100/0	Comparatif 4	38,4	1,3	-	-	-
75%	0%	12,5%	12,5%	0/50/50	Comparatif 5	11,7	15,1	2,6	-	-
75%	12,5%	12,5%	0%	50/50/0	Comparatif 6	18,7	4,4	-	-	-
75%	7,5%	12,5%	5%	30/50/20		7,2				
75%	7,5%	7,5%	10%	30/30/40		4,4				
75%	7,5%	5%	12,5%	30/20/50		4,6				
75%	12,5%	7,5%	5%	50/30/20		5,5	20	18	14,5	3
75%	12,5%	6,25%	6,25%	50/25/25		4,1	21,5	*	17,5	4
75%	12,5%	5%	7,5%	50/20/30		3,4	18,5		19	4
75%	15%	5%	5%	60/20/20		4,7				
75%	15%	3%	7%	60/12/28		3,2	22,5		18,5	3,5
75%	17,5%	4,5%	3%	70/18/12		9,1				
80%	10,0%	4,0%	6,0%	50/20/30		5,7	22,5	17,5	6	
80%	10,0%	5,0%	5,0%	50/25/25		4,9	22	17	3	
80%	10,0%	6,0%	4,0%	50/30/20		6,2	21	14,5	3	
70%	15,0%	6,0%	9,0%	50/20/30		2,8	21		23	9
70%	15,0%	7,5%	7,5%	50/25/25		3,3	20,5		21	7
70%	15,0%	9,0%	6,0%	50/30/20		3,7	19,5		18	6,5

TABLEAU 10

PET	AMB39	E920	Loyl	AX8900	AM9391/loyl/AX8900	MFI (g/10min)	Résistance aux chocs (KJ/m ²)			
							PET Base	40 - 50	T = 20°C	T = 0°C
100%				20%	Comparatif 1	1,8		3,2		3,2
80%	20%				Comparatif 2	7		22	15	7
80%	20%				Comparatif 3	9		8	7,3	4,7
80%	20%			3%	Comparatif 4	1,6		5,4	4,7	3
								19,9	15,1	9,5
80%	6%	11%	3%	28,6/57,1/14,3	5 à 6		12,6		10,7	7,2
80%	9%	9%	3%	42,9/42,9/14,3	7 à 8		12		10,8	6,7
80%	9%	9%	3%	42,9/42,9/14,3	2		12,7		11,3	7,6
80%	11%	6%	3%	57,1/28,6/14,3	2 à 3		10,1		8,1	5,3
80%	11%	6%	3%	57,1/28,6/14,3	6		10,5		9,3	5,8

REVENDICATIONS

1. Compositions de polyesters thermoplastiques comprenant, en poids, le total étant 100% :

5 60 à 99 % de polyester thermoplastique,

1 à 40 % de modifiant choc comprenant:

(a) un copolymère (A) cœur – écorce,

(b) un copolymère (B) de l'éthylène choisi parmi les copolymères (B1) de l'éthylène et d'un anhydride d'acide carboxylique insaturé, les copolymères (B2) de l'éthylène et d'un époxyde insaturé et leurs mélanges,

10 (c) un copolymère (C) choisi parmi les copolymères (C1) de l'éthylène et d'un (méth)acrylate d'alkyle, les copolymères (C2) de l'éthylène et de l'acide (méth)acrylique éventuellement neutralisés et leurs mélanges.

2. Compositions selon la revendication 1 dans laquelle le polyester est choisi parmi le PET et le PBT.

3. Compositions selon la revendication 1 ou 2 comprenant de 0 à 500 parties en poids de copolyétherester pour 100 parties de polyester thermoplastique.

4. Compositions selon l'une quelconque des revendications précédentes comprenant de 0 à 300 parties en poids de polycarbonate pour 100 parties de polyester thermoplastique.

5. Compositions selon l'une quelconque des revendications précédentes dans lesquelles le copolymère (A) comprend un cœur en élastomère, avantageusement en acrylate de n-octyle, et au moins une écorce thermoplastique, avantageusement en méthacrylate de méthyle.

25 6. Compositions selon l'une quelconque des revendications précédentes dans lesquelles les copolymères (B1) sont des copolymères éthylène - (méth)acrylate d'alkyle - anhydride maléique qui comprennent de 0,2 à 10 % en poids d'anhydride maléique, de 0 à 40 % et de préférence 5 à 40 % en poids de (méth)acrylate d'alkyle.

30 7. Compositions selon l'une quelconque des revendications 1 à 5 dans lesquelles les copolymères (B2) de l'éthylène et d'un époxyde insaturé sont des copolymères éthylène/(méth)acrylate d'alkyle/époxyde insaturé obtenus par copoly-

mérisation des monomères et contiennent de 0 à 40% en poids de (méth)acrylate d'alkyle et jusqu'à 10% en poids d'époxyde insaturé.

8. Compositions selon l'une quelconque des revendications précédentes comprenant, pour 100 parties en poids, 65 à 95 parties de polyester pour respectivement 35 à 5 parties de modifiant choc.

9. Compositions selon l'une quelconque des revendications précédentes dans lesquelles les proportions en poids de (A), (B) et (C) sont respectivement 15 à 80, 5 à 60 et 5 à 80% et $(A)+(B)+(C)=100\%$.

10. Compositions selon la revendication 9 dans lesquelles les proportions en poids de (A), (B) et (C) sont respectivement 20 à 35, 40 à 60 et 10 à 40% et $(A)+(B)+(C)=100\%$.

11. Compositions selon la revendication 9 dans lesquelles les proportions en poids de (A), (B) et (C) sont respectivement 25 à 35, 5 à 10 et 60 à 70% et $(A)+(B)+(C)=100\%$.

12. Compositions selon la revendication 9 dans lesquelles les proportions en poids de (A), (B) et (C) sont respectivement 40 à 75, 10 à 35 et 10 à 35% et $(A)+(B)+(C)=100\%$.

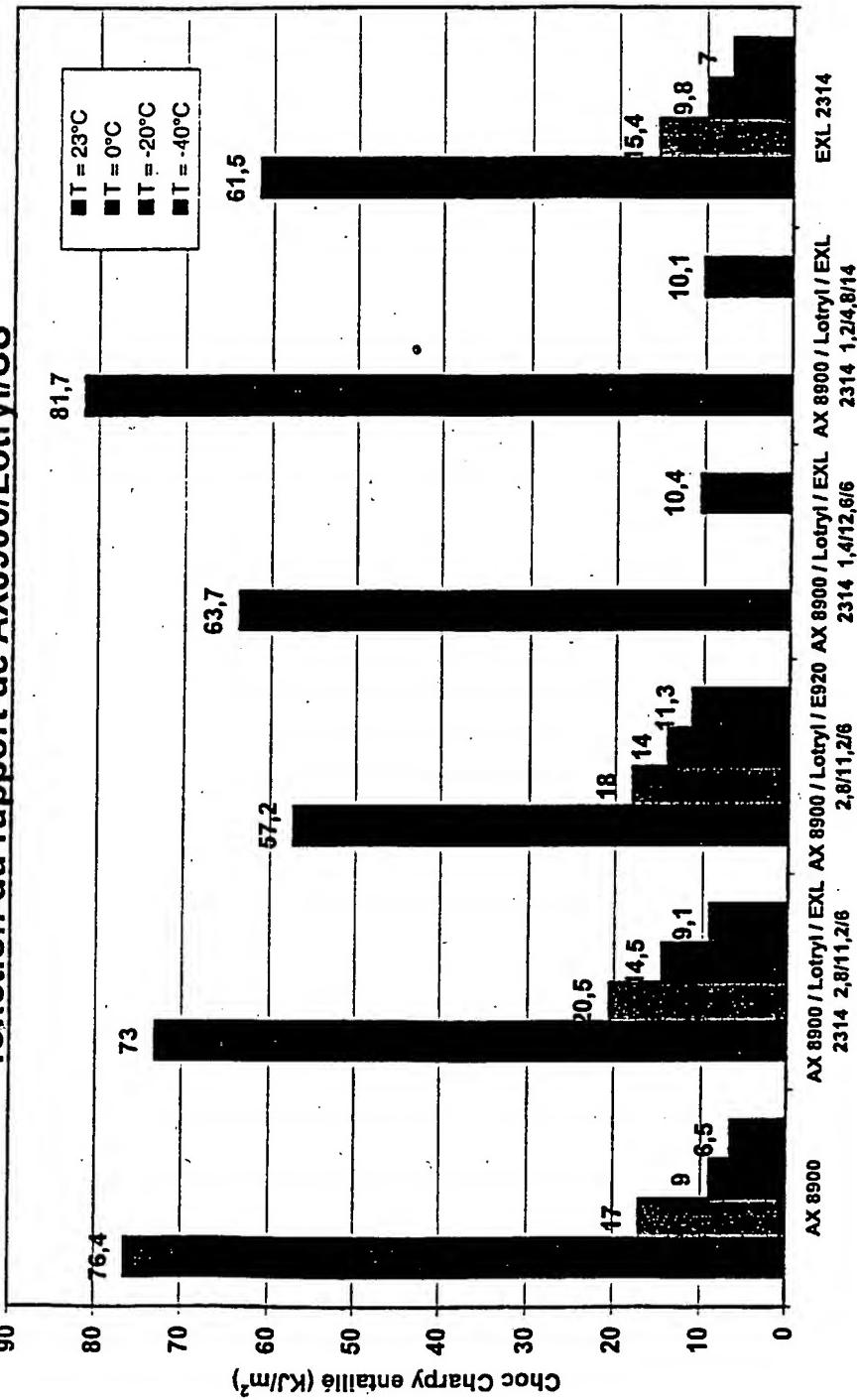
13. Compositions de modifiants choc comprenant :

- (a) un copolymère (A) cœur – écorce,
- 20 (b) un copolymère (B) de l'éthylène choisi parmi les copolymères (B1) de l'éthylène et d'un anhydride d'acide carboxylique insaturé, les copolymères (B2) de l'éthylène et d'un époxyde insaturé et leurs mélanges,
- (c) un copolymère (C) choisi parmi les copolymères (C1) de l'éthylène et d'un (méth)acrylate d'alkyle, les copolymères (C2) de l'éthylène et de l'acide (méth)acrylique éventuellement neutralisés et leurs mélanges.

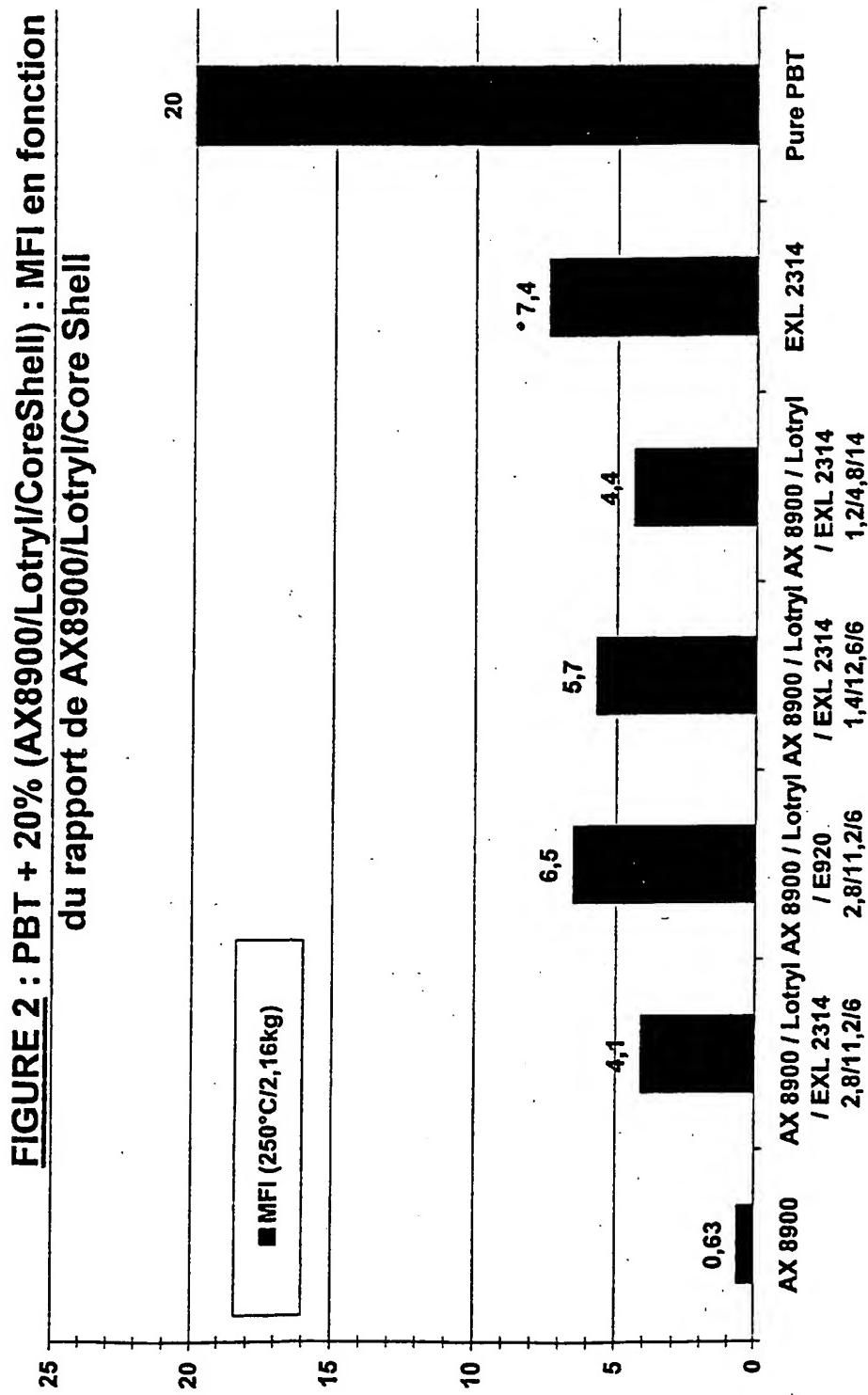
14. Compositions selon la revendication 13 dans lesquelles les proportions de (A), (B) et (C) sont celles de l'une quelconque des revendications 9 à 12

1/8

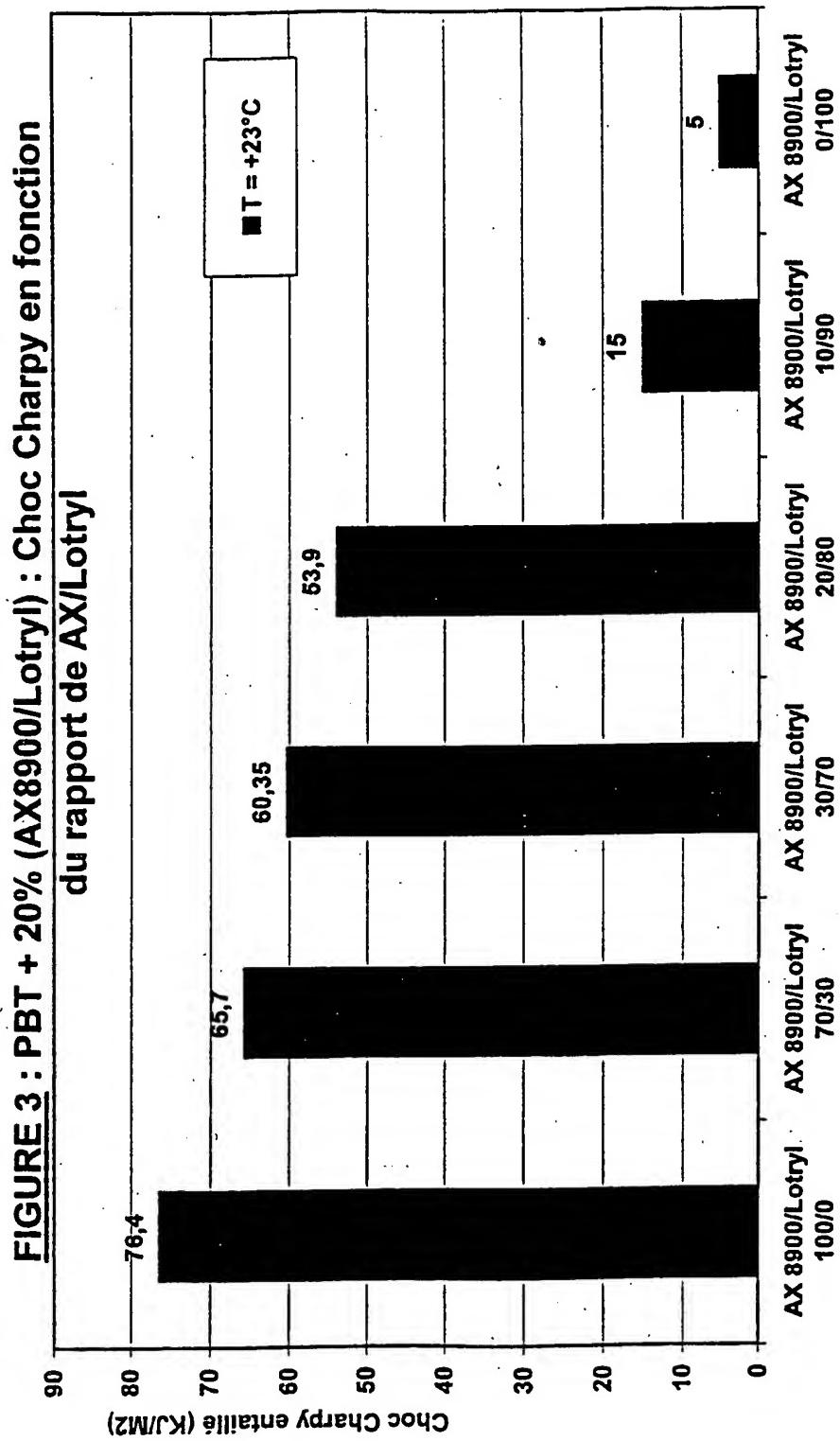
FIGURE 1 : PBT + 20% (AX8900/Lotryl/Core Shell) : Choc en fonction du rapport de AX8900/Lotryl/CS



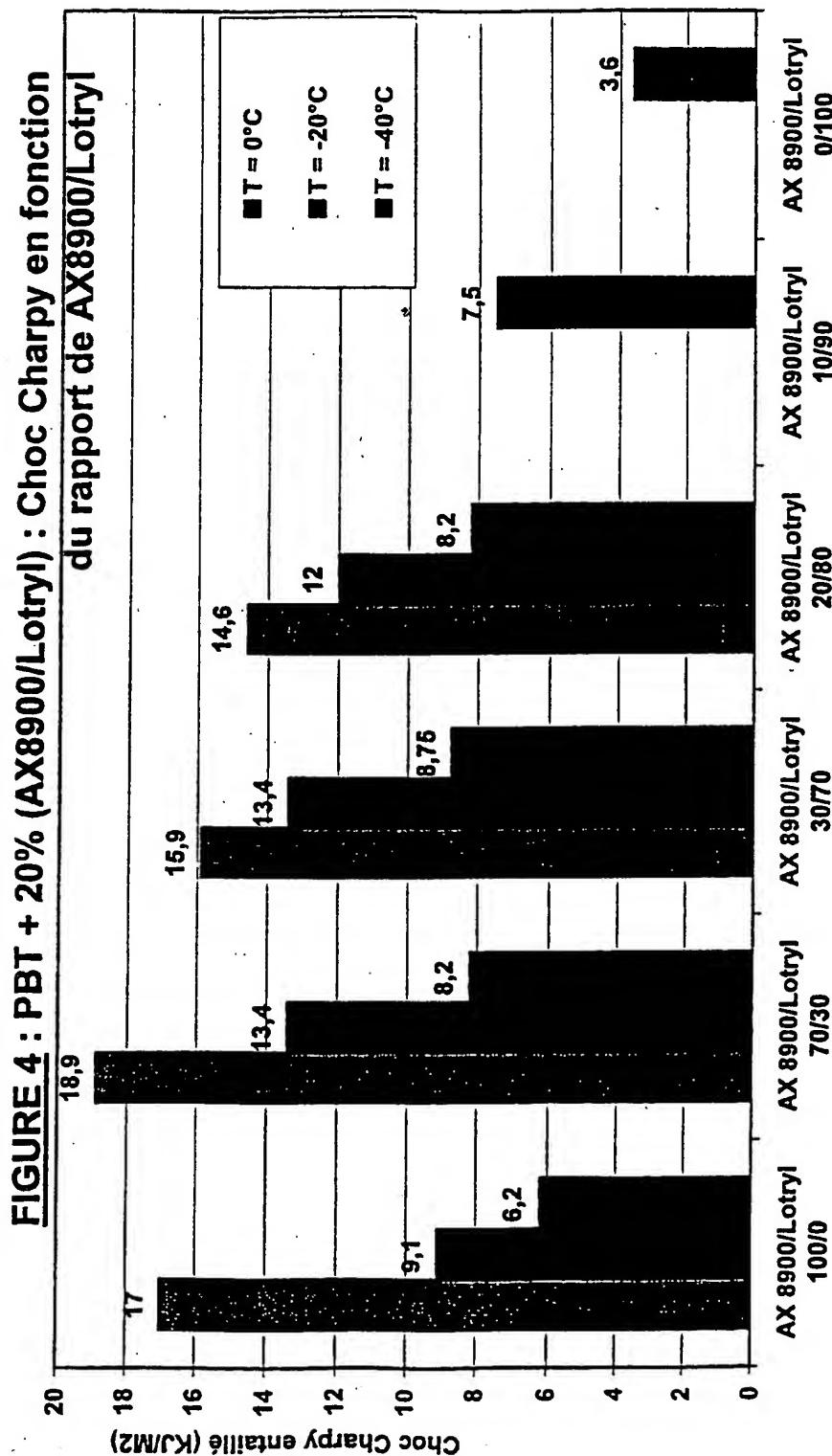
2/8



3/8

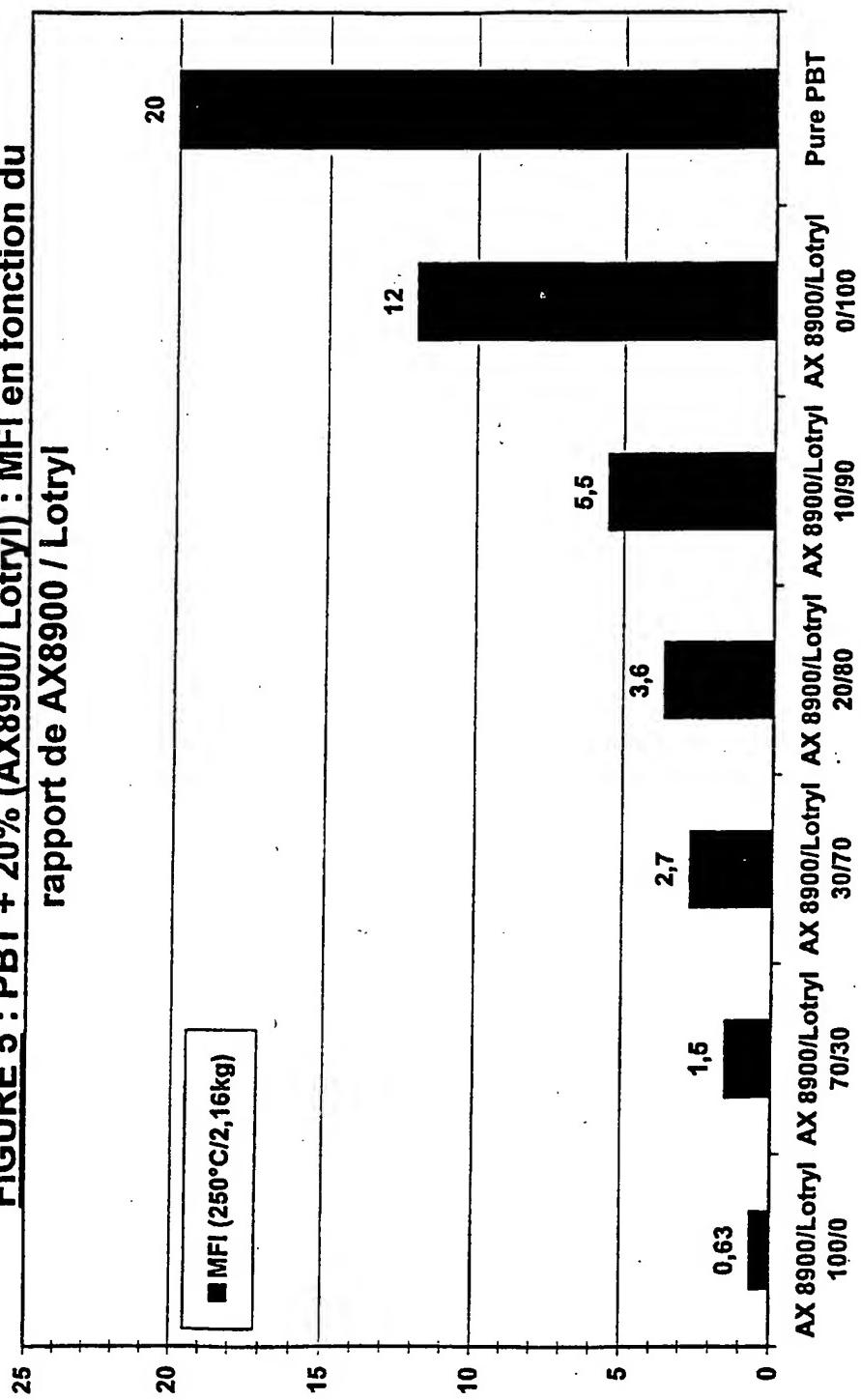


4/8



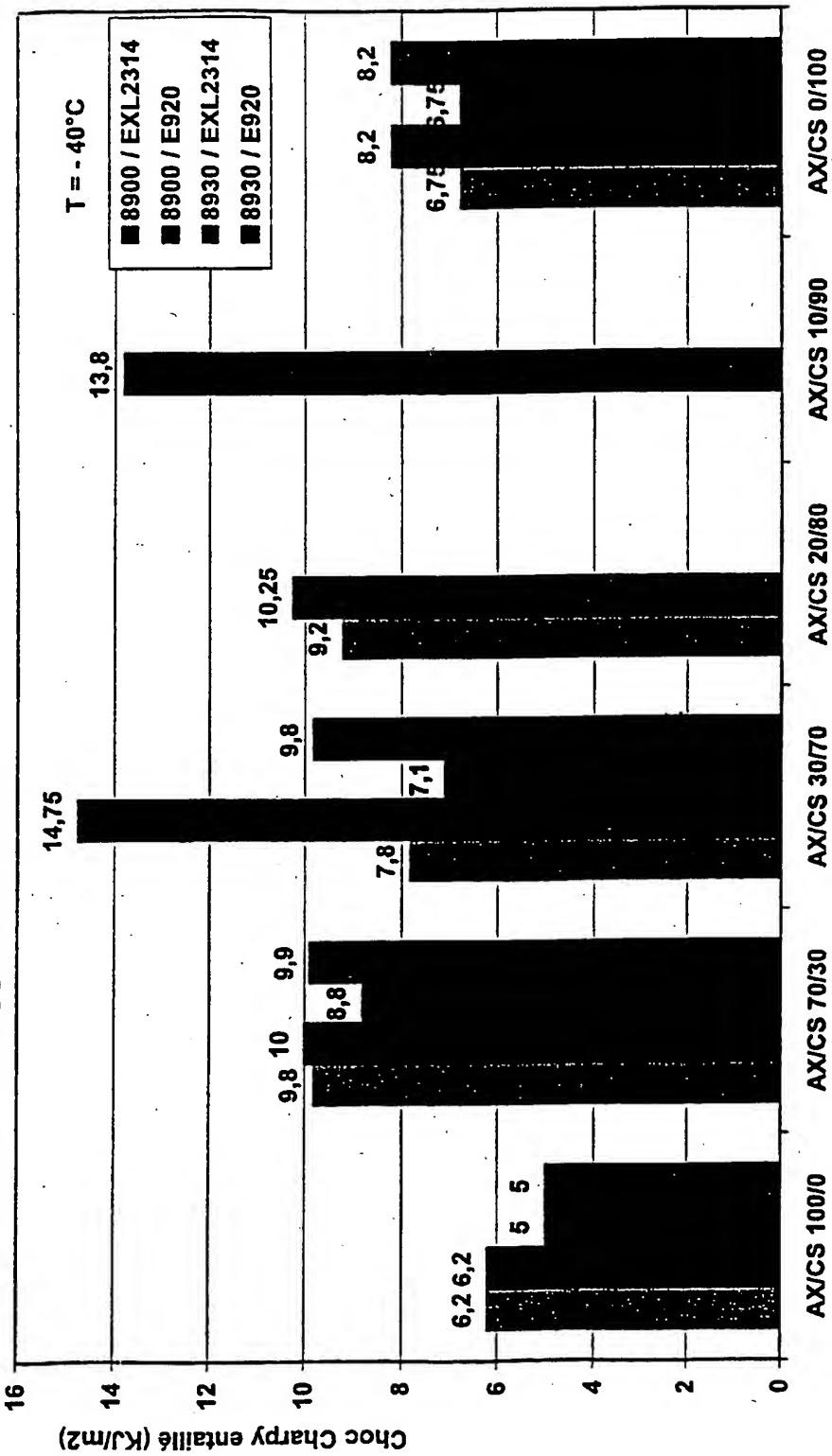
5/8

FIGURE 5 : PBT + 20% (AX8900/ Lotryl) : MFI en fonction du rapport de AX8900 / Lotryl

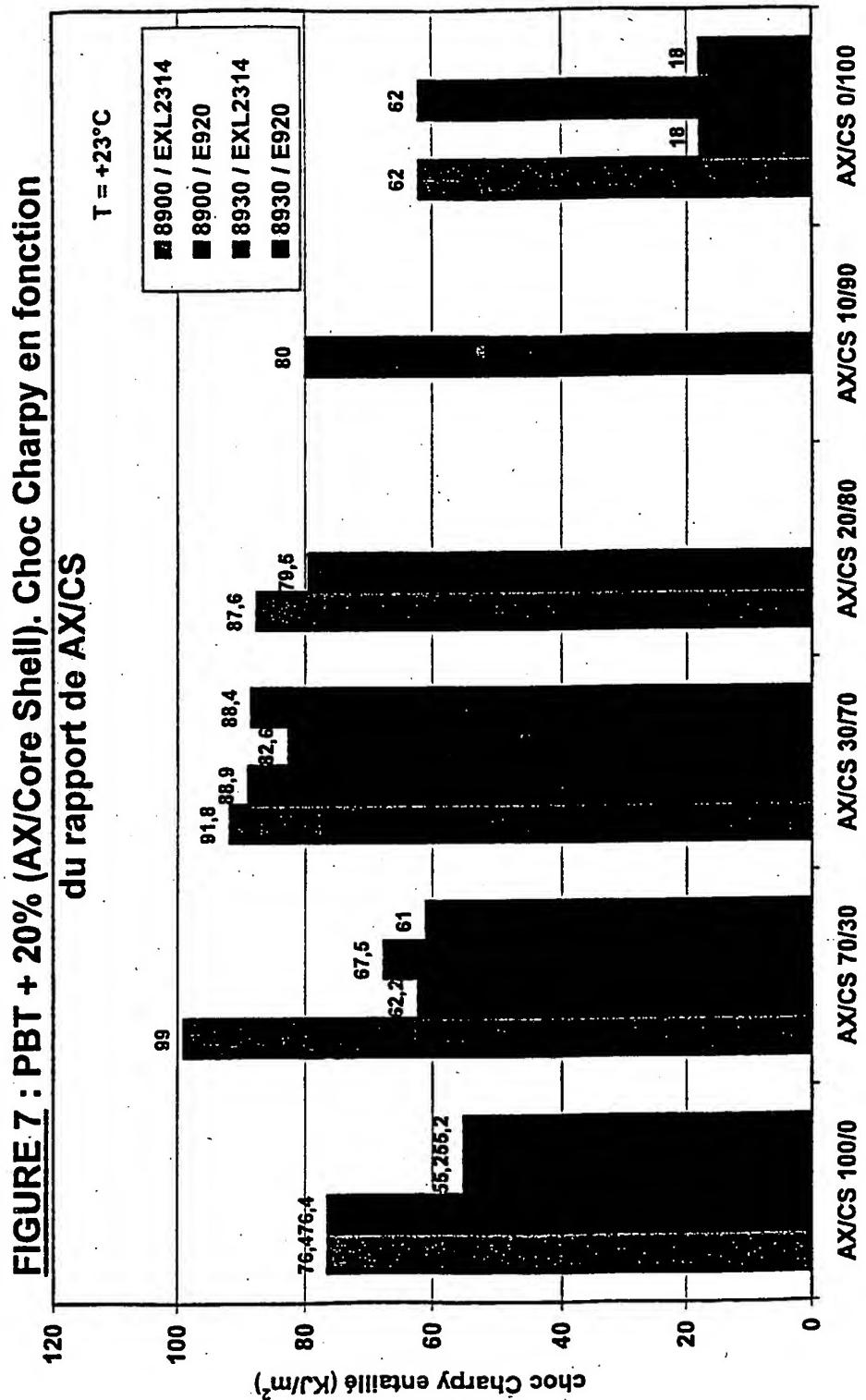


6/8

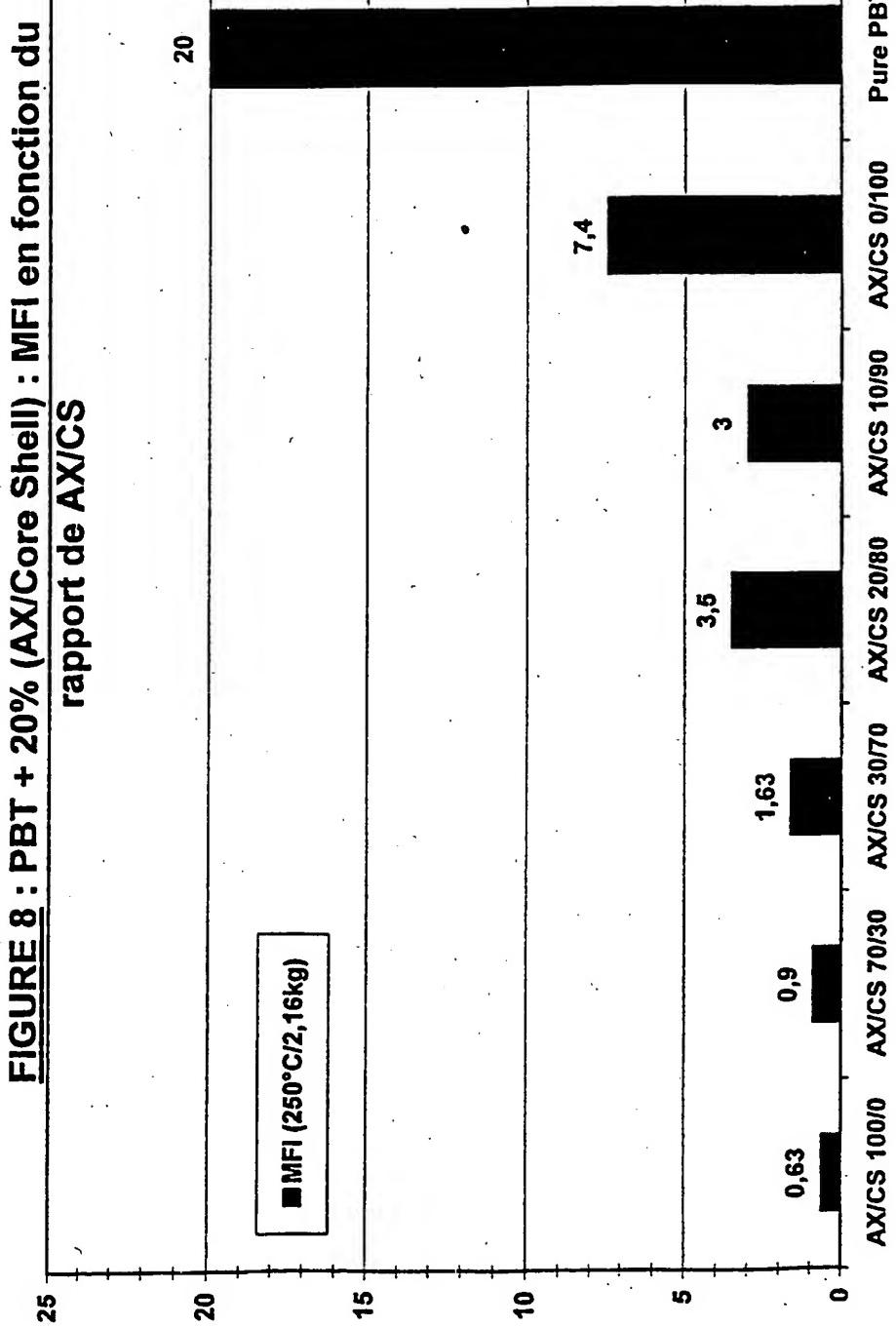
FIGURE 6 : PBT + 20% (AX/Core Shell) : Choc Charpy en fonction du rapport de AX/CS



7/8



8/8



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Internat. Application No
PCT/FR 00/03260

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER IPC 7 C08L67/02 C08L51/04 C08L69/00 // (C08L67/02, 23:08, 23:08, 51:04), (C08L51/04, 23:08, 23:08)		
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
B. FIELDS SEARCHED Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) IPC 7 C08L		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used) EPO-Internal, WPI Data, PAJ		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	EP 0 838 501 A (HOECHST CELANESE CORP) 29 April 1998 (1998-04-29) cited in the application claims 1-20; example 2; table 3	1-5, 7-14
A	EP 0 653 461 A (KIRIN BREWERY ;MITSUI PETROCHEMICAL IND (JP)) 17 May 1995 (1995-05-17) claims 1-5	1
A	EP 0 573 680 A (GEN ELECTRIC) 15 December 1993 (1993-12-15) claims 1-11	1-14
<input type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of box C. <input checked="" type="checkbox"/> Patent family members are listed in annex.		
<p>* Special categories of cited documents :</p> <p>"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance</p> <p>"E" earlier document but published on or after the international filing date</p> <p>"U" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)</p> <p>"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means</p> <p>"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed</p> <p>"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention</p> <p>"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone</p> <p>"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.</p> <p>"S" document member of the same patent family</p>		
Date of the actual completion of the international search	Date of mailing of the international search report	
17 April 2001	24/04/2001	
Name and mailing address of the ISA European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl. Fax: (+31-70) 340-3016	Authorized officer Decocker, L	

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No.

PCT/FR 00/03260

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)		Publication date
EP 0838501 A	29-04-1998	US	6020414 A	01-02-2000
		CN	1182101 A	20-05-1998
		JP	10152607 A	09-06-1998
EP 0653461 A	17-05-1995	JP	7133357 A	23-05-1995
		DE	69422690 D	24-02-2000
		DE	69422690 T	21-06-2000
		US	5714220 A	03-02-1998
EP 0573680 A	15-12-1993	CA	2097646 A	06-12-1993

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande internationale No
PCT/FR 00/03260

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE
CIB 7 C08L67/02 C08L51/04 C08L69/00 // (C08L67/02, 23:08, 23:08,
51:04), (C08L51/04, 23:08, 23:08)

Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB

B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE

Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement)
CIB 7 C08L

Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche

Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si réalisable, termes de recherche utilisés)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ

C. DOCUMENTS CONSIDERÉS COMME PERTINENTS

Catégorie *	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
X	EP 0 838 501 A (HOECHST CELANESE CORP) 29 avril 1998 (1998-04-29) cité dans la demande revendications 1-20; exemple 2; tableau 3	1-5, 7-14
A	EP 0 653 461 A (KIRIN BREWERY ;MITSUI PETROCHEMICAL IND (JP)) 17 mai 1995 (1995-05-17) revendications 1-5	1
A	EP 0 573 680 A (GEN ELECTRIC) 15 décembre 1993 (1993-12-15) revendications 1-11	1-14

Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents

Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe

* Catégories spéciales de documents cités:

- *A* document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent
- *E* document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date
- *L* document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée)
- *O* document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens
- *P* document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée

- *T* document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention
- *X* document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément
- *Y* document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier
- *&* document qui fait partie de la même famille de brevets

Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée	Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale
17 avril 2001	24/04/2001

Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale:
Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl.
Fax: (+31-70) 340-3016

Fonctionnaire autorisé

Decocker, L

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

Demande internationale No
PCT/FR 00/03260

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)			Date de publication
EP 0838501 A	29-04-1998	US	6020414 A		01-02-2000
		CN	1182101 A		20-05-1998
		JP	10152607 A		09-06-1998
EP 0653461 A	17-05-1995	JP	7133357 A		23-05-1995
		DE	69422690 D		24-02-2000
		DE	69422690 T		21-06-2000
		US	5714220 A		03-02-1998
EP 0573680 A	15-12-1993	CA	2097646 A		06-12-1993